

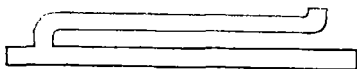
13. G. Kraemer und A. Spilker: Synthese des Chrysens und verwandter Kohlenwasserstoffe.

(Vorgetragen von Hrn. G. Kraemer.)

Vor ein paar Jahren ist bei den Ueberhitzungsversuchen, die mit gewissen höher siedenden Fractionen des Schwerbenzols in dem hiesigen Laboratorium ausgeführt sind, von Hrn. Dr. Klotz das Auftreten verhältnissmässig grosser Mengen Chrysens beobachtet worden. Dieser Fund war sehr erfreulich, da das Chrysen immerhin zu den schwierig erhaltlichen Körpern gehört und es bis dahin trotz aller Bemühungen nicht gelungen war, dasselbe in irgendwie fassbaren Mengen direct aus dem Rohtheer zu erhalten, so viele und so verschiedenartige Theere auch zu diesem Zwecke in dem Laboratorium zur Verarbeitung gelangt waren. Auf die Beobachtung hin ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, das gestattet, ungefähr 2 pCt. von dem Ausgangsmaterial in Chrysen umzuwandeln, womit dasselbe nunmehr in jeder Menge hergestellt werden kann. Auch sind in der That schon mehrere 100 kg Theeröl nach diesem Verfahren auf Chrysen verarbeitet worden.

Hr. Dr. Klotz hat es sich angelegen sein lassen, die einzelnen Bestandtheile des Schwerbenzols auf die Antheilnahme an der Bildung des Chrysens zu untersuchen und noch feststellen können, dass weder das Pseudocumol noch das Mesitylen, für sich überhitzt, nachweisbare Mengen Chrysen giebt; dann aber die Arbeit, anderer Berufspflichten wegen, zu seinem Bedauern aufgeben müssen und die Fortsetzung uns überlassen.

Nachdem, wie aus der vorgehend beschriebenen Arbeit ersichtlich, die Anwesenheit von Cumaron in dem Schwerbenzol sicher gestellt war, lag es nahe, nunmehr diesem einen Antheil an der Bildung des Chrysens zuzusprechen. Da schon ermittelt war, dass Cumarondämpfe, für sich allein durch ein rothglühendes Rohr gehend, kaum verändert werden, so musste unter den übrigen Bestandtheilen des Schwerbenzols Umschau gehalten werden, welcher von ihnen befähigt sei, mit dem Cumaron zusammen die Elemente für das Chrysen zu geben. Hierbei konnte kein anderer in Frage kommen als das Naphtalin, das in dem Schwerbenzol noch immer in nicht unerheblicher Menge enthalten ist, denn 1 Molekül desselben und 1 Molekül Cumaron haben nur 1 Molekül Wasser abzugeben, um zu 1 Molekül Chrysen zusammenzutreten. Der Versuch hat diese Erwartung in befriedigendster Weise bestätigt. Dasselbe zweischenklige Eisenrohr von beistehender Form,

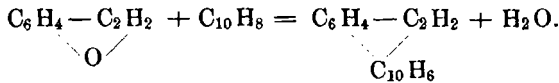


dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen zu schwacher Rothgluth erhitzt wird, lässt Cumarondampf unzersetzt, spaltet da-

gegen aus Naphtalin und Cumarondampf Wasser ab, sodass sich in

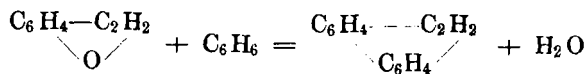
dem Destillat ohne Schwierigkeit Chrysen nachweisen lässt. Die Mengen, die sich bilden, sind vorläufig noch gering, betragen aber immerhin 4.5 g aus 100 g des Gemisches; die Ausbeute wird sich aber steigern lassen, wenn die Temperatur höher gehalten und das Rohr in geeigneter Weise mit wasserentziehenden Mitteln beschickt wird. Bekanntlich bildet Naphtalindampf, unter gleichen Bedingungen für sich allein überhitzt, keine Spur von Chrysen; es geschieht dies also nur, wenn Cumarondampf hinzutritt.

Die Bildung ist so übersichtlich wie nur möglich. An Stelle des Sauerstoffs in dem Cumaron greifen unter Wasserabspaltung zwei Kohlenstoffaffinitäten des Naphtalins ein:



Die hiernach dem Chrysen zukommende Formel ist dieselbe, welche durch die Arbeiten von Liebermann und besonders Graebe, der Chrysen durch Ueberhitzen von Benzylnaphtylmethan erhalten hat, schon sehr wahrscheinlich gemacht war und durch weitere Studien des Hrn. Bamberger wohl als bewiesen anzusehen ist.

Die Reaction in ihrer verblüffenden Einfachheit wirft ohne Frage mancherlei Licht auf gewisse Erscheinungen in dem Gebiete der trocknen Destillation, die ja ohne den Process einer theilweisen Ueberhitzung der Spaltungsproducte an den heissen Wänden des Gefässes kaum denkbar ist. Damit erklärt sich z. B. das Vorkommen gewisser ganz gleich zusammengesetzter, in ihrem chemischen Charakter völlig verschiedener Substanzen in dem Steinkohlentheer, von denen uns die wenigsten erst bekannt sein dürften. Anthracen und Phenanthren bilden daher ein typisches Beispiel. Jenes ist ohne dieses in dem Steinkohlentheer nicht anzutreffen; dennoch verdanken die beiden ihre Gegenwart sicherlich verschiedenen Spaltungsproducten der Steinkohle. Welche sind dies aber? Das Anthracen ist aus dem Toluol, der Benzoylbenzoesäure und ähnlichen Methylabkömmlingen des Benzols erhalten worden. Woraus entsteht das Phenanthren? Es war wohl selbstverständlich, dass diese Frage nicht aufgeworfen wurde, ohne die Synthese des Phenanthrens mittelst Cumarons zu versuchen. Es konnten nach der Formel:

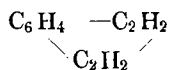


Benzoldampf und Cumaron unter Wasserabspaltung Phenanthren geben. Auch hier hat der Versuch die Erwartung bestätigt. Die

Synthese bei der in Anwendung gebrachten Temperatur vollzieht sich nicht minder leicht als die des Chrysens. Ist diese Thatsache aber für sich allein ein Beweis dafür, dass das Phenanthren in dem Steinkohlentheer lediglich jener Synthese entstammt? Gewiss nicht, denn Graebe hat dasselbe auch beim Ueberhitzen der Dämpfe von Toluol, Stilben und Dibenzyl erhalten (Schultz u. a. auch aus den Ueberhitzungsproducten des Terpentins) und es ist durchaus verständlich, dass beim Abspalten von Wasserstoff aus diesen Substanzen der Rest ohne grosse Atomverschiebungen zu der stabilen Form, dem Phenanthren zusammentritt. Stilben und Dibenzyl mögen in dem Theer vorhanden sein, jedenfalls aber gegenüber dem Cumaron in verschwindender Menge, sie sind offenbar nicht das Material für das Phenanthren gewesen; es bleibt also nur das Toluol, das neben dem Cumaron bei der Bildung von Phenanthren noch in Frage kommt.

Vergleichende Versuche bei verschiedenen Temperaturen werden darüber Aufschluss geben können, ob die grössere Wahrscheinlichkeit ist, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Toluol und Cumaron ersteres Phenanthren bildet und Cumaron intact bleibt, oder mit letzterem zu Methylphenanthren zusammentritt. Wie dem nun auch sei, der Gedanke ist nicht abzuweisen, dass das Cumaron oder die Körper, von denen es selbst ein Spaltungsproduct bildet, an dem Aufbau der so zahlreichen hochmolecularen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers hervorragend betheiligt sind, dass somit die bisherige Annahme, wonach diese Substanzen vorzugsweise durch Zusammenschweissen von Acetylenen und deren weiteren Condensationsproducten unter Wasserstoffaustritt entstehen sollen, durchaus nicht als gesichert gelten kann.

Es wird jetzt nöthig sein, festzustellen, ob die Fähigkeit des Cumarons, sich mit Kohlenwasserstoffen unter Wasseraustritt zu condensiren, eine allgemeine ist, ob dies insbesondere auch mit Olefinen geschieht. Beispielsweise würde es nicht uninteressant sein, mit Aethylen und Cumaron die Synthese eines Körpers von der Formel:



zu versuchen, der mit dem Naphtalin isomer sein müsste, vielleicht aber auch durch Umlagerung damit identisch ist.

Es liegt ferner nahe, die condensirende Wirkung des Cumarons auf sauerstoff- und stickstoffhaltige Körper, etwa auf Phenole und Indole (Carbazol), zu studiren, sowie endlich das Furfuran in irgend einer zugänglichen Form zu derartigen Synthesen mit heranzuziehen, da mancherlei Aufschluss über gewisse noch streitigestellungsfragen davon zu erwarten ist.

Wir sind voraussichtlich nicht in der Lage, diesen, unserem eigentlichen Arbeitsfelde etwas abliegenden Betrachtungen experimentell weitere Folge zu geben und werden es daher auch nicht als einen Eingriff in unsere Rechte ansehen, wenn andere Fachgenossen sich an der Lösung der vorstehend angedeuteten Aufgaben beteiligen wollen.

Erkner, im Januar 1890.

14. S. Gabriel und W. E. Lauer: Zur Kenntniss des Propylamins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXIX.]

(Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

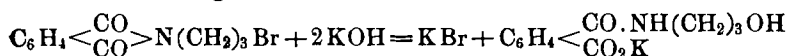
Im Anschluss an frühere Arbeiten über das Bromäthylphthalimid und Bromäthylamin¹⁾ haben Verfasser das Verhalten der entsprechenden Verbindungen aus der Propylreihe, d. i. des γ -Brompropylphthalimids und des γ -Brompropylamins, untersucht. Es ergab sich, dass auch in den Propylverbindungen das Halogen leicht ersetzbar ist und durch seine leichte Beweglichkeit eigenartige Umsetzungen veranlasst.

Die erhaltenen Resultate werden in aller Kürze mitgetheilt, da meist auf die entsprechenden Versuche in der Aethylreihe verwiesen werden kann. Nur die unter 13 mitgetheilten Versuche sind in der Aethylreihe noch nicht ausgeführt worden.

I. Umsetzungen des γ -Brompropylphthalimids, $C_6H_4O_2:N \cdot CH_2CH_2CH_2Br$.

1. Einwirkung des Kaliumhydrates²⁾.

5 g Brompropylphthalimid (1 Mol.) werden mit 45 ccm Normalkali (ca. 2.5 Mol.) gekocht und die entstandene Lösung, welche ein nach der Gleichung



gebildetes organisches Kaliumsalz enthält, mit 27 ccm Normalsalzsäure (1.5 Mol.) versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dem Rückstande, welcher aus Bromkalium, Chlorkalium und einem Syrup, d. i. Oxypropylphthalaminsäure, besteht, entzieht man mit kochendem, abso-

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXI, 566, 2664; XXII, 1137, 1139; Gabriel und Weiner, ebend. XXI, 2669.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXI, 571.